Zur Kenntnis der Umlagerung
von
Stickstoffäthern der Aldoxime.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
der
hohen philosophischen Fakultät
der
kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen
vorgelegt von
R. Dütschke
aus Wiehe.

Erlangen.
K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.
1894.

Mit Genehmigung der philosophischen Fakultät gedruckt.

Referent: Prof. Dr. Beckmann.

Den Geschwistern Bernhardy

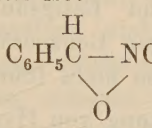
in

dankbarer Liebe gewidmet.

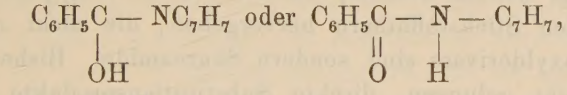
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0163

Durch E. Beckmann ist gezeigt worden, dass Stickstoffbenzylbenzaldoxim, welchem die folgende Formel beigelegt worden ist:

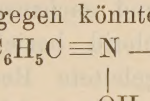


unter Einwirkung einiger Agentien in Benzylbenzamid, das ist:



umgelagert wird.

Dass in dem Stickstoffäther selbst nicht bereits eine Verbindung vorliegt, welche der ersten Formel des Benzylbenzamids entspricht, erhellt daraus, dass beim Spalten mit Salzsäure Benzaldehyd und Benzylhydroxylamin resultieren, während nach der Formel des Benzylbenzamids Benzoësäure und Benzylhydroxylamin zu erwarten wären. Dagegen könnte eine Verbindung:



vorliegen, welche bei der Spaltung auch zu Benzaldehyd und Benzylhydroxylamin führen würde.

Eine charakteristische Eigentümlichkeit dieser Aldoxime und speziell der Stickstoffäther ist es, dass sie wie Hydroxylverbindungen reagieren; ferner ist die Thatsache auffallend, dass alle die Ester, welche aus dem β-Oxim mit Hilfe von Alkylchloriden erhalten werden

können und welche als Stickstoffäther erkannt worden sind, ebenfalls noch die Eigentümlichkeit zeigen, gegen die Agentien wirksam zu sein, welche insgemein mit Hydroxylgruppen Reaktion zeigen.

Es hat sich herausgestellt, dass solche, sonst umlagernde Substanzen, welche nicht im Stande sind, auf Hydroxyl zu wirken, eine Umlagerung nicht geben. Bisher sind als umlagernde Reagentien Benzylchlorid, Acetylchlorid, Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid, Benzoësäureanhydrid und Essigsäureanhydrid benutzt worden, während dagegen Benzoësäure und Essigsäure zu Umlagerungsprodukten nicht führten.

Bei dieser Einwirkung von Hydroxylreagentien ist es merkwürdig, dass nicht einfache Substitutionsprodukte erzeugt werden können, sondern Umwandlungsprodukte aus den Stickstoffäthern hervorgehen, die nicht mehr Hydroxylderivate sind sondern Säureamide. Bisher ist es nicht gelungen, direkte Substitutionsprodukte von Hydroxylreagentien oder auch Anlagerungsprodukte derselben zu beobachten. Die Reaktion geht vielmehr katalytisch vor sich in dem Sinne, dass durch geringe Mengen des Reagenses bereits grosse Mengen des Stickstoffäthers verändert werden.

Es war nun von Interesse, den Kreis der Reagentien weiter zu ziehen und nachzusehen, ob die durch Acetyl- und Benzoylchlorid beziehungsweise Benzoësäureanhydrid etc. eingeleitete Reaktion auch durch andere Säurechloride und -Anhydride Platz greife und ob sie eventuell in demselben Sinne verlaufe wie bei den oben genannten Verbindungen, oder ob sie sich in einem andern Sinne vollziehe.

Von ganz besonderem Interesse ist es auch gewesen, gemischte Säureanhydride anzuwenden und dieselben mit verschiedenen Estern des Aldoxims in Reaktion zu bringen, weil daraus ein Einblick auf die

Verschiedenartigkeiten der Wirkung verschiedener Radikale erwartet werden durfte.

Zur Einwirkung gebracht wurden die verschiedensten Säurechloride und Anhydride, zuletzt noch gemischte Säureanhydride, welche sich besonders reaktionsfähig zeigten.

Es kann wohl nach diesen Versuchen behauptet werden, dass die Reaktion grosser Verallgemeinerung fähig ist und reaktive Säurechloride und -Anhydride immer verändernd einwirken, und dass man, nach dem Eintreten der Reaktion, nicht im stande ist, noch Körper nachzuweisen, welche sich von dem unveränderten Körper ableiten, sondern dass immer Umlagerung Hand in Hand geht mit der Reaktion.

Experimenteller Teil.

Zur Gewinnung des Ausgangsmaterials wurde zunächst

β-Dibenzylhydroxylamin[1])

dargestellt.

Nach Vorschrift von Behrend und Leuchs wurden je 28 g Hydroxylaminchlorhydrat, 102 g Benzylchlorid, 120 g Soda und 400 g 90%iger Alkohol zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht.

Beim Erkalten wurde eine Krystallisation von 40 g β-Dibenzylhydroxylamin erhalten. Die Mutterlauge lieferte, wiederum mit 80 g Soda gekocht, eine zweite Krystallisation von 20 g durch Tribenzylamin verunreinigtes Dibenzylhydroxylamin, welche jedoch gleichfalls zur Darstellung des β-Benzylisobenzaldoxims verwendet werden konnte.

β-Benzylisobenzaldoxim

wurde gleichfalls nach Vorschrift von Behrend und Leuchs dargestellt.

Es wurden jedesmal 70 g Base mit etwa 200 ccm Äther in einem geräumigen Scheidetrichter angeschüttelt und hierzu eine Lösung von 280 g Ferricyankalium und 53 g Kaliumhydroxyd in 700 g Wasser gegeben, welche auf 25—30° erwärmt war. Durch das Erwärmen wurde der Eintritt der Reaktion erleichtert. Beim Öffnen des

[1]) Annal. d. Chemie 257, 216.

Scheidetrichters entwichen in den ersten zehn Minuten ziemlich heftig Ätherdämpfe; nach dieser Zeit war die Reaktion beendet. Die unten stehende, Ferrocyankalium abscheidende, wässerige Lösung wurde nach dem Absetzen abgelassen und die ätherische Lösung zur Entfernung der Eisensalze zweimal mit Wasser geschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers und Trocknen des entstandenen β-Benzylisobenzaldoxims schmolz dasselbe bei 79°; nach einmaligem Auflösen desselben in Äther und Fällung mit Petroläther schmolz es bei 82°.

Versuche mit β-Benzylisobenzaldoxim und Phenolsulfochlorid in Benzollösung.

Die angestellten Vorversuche zeigten, dass die Reaktion am besten in Benzollösung unter Abschluss von Luftfeuchtigkeit sich vollzog. Ausserdem verlief die Reaktion verschieden, je nachdem ein Molekül oder nur ein halbes Molekül Phenolsulfochlorid auf ein Molekül Stickstoffäther verwendet wurde.

Zunächst wurden Versuche mit $^1/_2$ Molekül Phenolsulfochlorid auf ein Molekül Stickstoffäther angestellt.

In der Kälte sowohl wie in der Wärme des Wasserbades wirkte Phenolsulfochlorid gleichmässig auf den Stickstoffäther ein. War der Stickstoffäther warm in Benzol gelöst worden, so trat eine heftige Reaktion bei Zugabe des Phenolsulfochlorids ein; zugleich ging ein Farbenwechsel vor sich: die fast farblose Lösung wurde gelblichgrün, oft grünlich, dann schnell bräunlich, oft beinahe schwarzbraun. Dem aufgesetzten Steigrohre entwichen Dämpfe, die bei näherer Untersuchung als Salzsäure und schweflige Säure erkannt wurden. Schon beim Kochen entstand ein geringer weisslicher Bodensatz, der in Benzol und Äther fast unlöslich war, sich jedoch in Alkohol und Wasser leicht löste. Mit Benzol und Äther ausgewaschen schmolzen die getrockneten Krystalle im Probierröhrchen erst bei 260°. Sie zeigten

sich schwefel- und stickstoffhaltig und waren mit dem später in grösseren Mengen gewonnenen phenolsulfonsauren Ammoniak identisch.

Beim freiwilligen Verdunsten des Benzols war schon am ersten Tage jedesmal ein grosser Teil des Reaktionsgemisches fest geworden; am zweiten Tage war fast alles fest. Durch Äther wurde aus dem Krystallgemenge ein unrein zwischen 100 und 104°, rein bei 105° schmelzender Körper erhalten. Derselbe war mit dem schon bekannten normalen Umlagerungsprodukte des β-Benzylisobenzaldoxims, mit Benzylbenzamid, identisch.

Das in Äther Unlösliche resp. Schwerlösliche wurde in Alkohol gelöst und mit Äther bis zur beginnenden Trübung versetzt. Es schieden sich einige erst bei 200° schmelzende Krystalle aus, die gleichfalls mit phenolsulfonsaurem Ammoniak identisch waren. Nach einigen Tagen zeigten sich wiederum Krystalle, diesmal in reichlicher Menge, welche, von der Mutterlauge getrennt und mehrmals mit Äther gewaschen, bei 193—195° schmolzen. Der von den Krystallen abgegossene Äther hinterliess beim Verdunsten nur etwas Phenolsulfochlorid. Die Krystalle lösten sich fast vollständig leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser und wurden daher aus Wasser umkrystallisiert. Beim Erkalten schieden sich die Krystalle in schönen glänzenden Nadeln aus, welche, gut getrocknet, glatt bei 200° schmolzen. Der in Wasser unlösliche Teil der Krystalle schmolz beim Kochen unter Wasser in öligen Tropfen, krystallisierte auf dem Filter sofort wieder aus und schmolz dann, mit heissem Wasser und Äther abgewaschen, bei 91°.

Der bei 200° schmelzende Körper war schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, schwer löslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Petroläther, rötete blaues Lakmuspapier ebenso wie das mit den Krystallen gekochte Wasser, war schwefelhaltig aber frei von Chlor.

Ein Teil dieses Körpers schmolz beim Erwärmen mit Natronlauge in öligen Tropfen, die nur schwer wieder krystallisierten. Ebenso schmolz er beim Kochen mit Natriumcarbonat in öligen Tropfen, welche beim Erkalten krystallinisch wurden und, aus Äther umkrystallisiert, bei 91° schmolzen.

Beim Umkrystallisieren aus Alkohol kam der vorher bei 200° schmelzende Körper aus einer konzentrierten Lösung in schönen Nadeln, aus verdünnten Lösungen, beim langsamen Verdunsten an der Luft, in wunderschön ausgebildeten Krystallen wieder hervor. Da diese schon bei 130° schmolzen, lag die Vermutung nahe, dass die bei 200° schmelzenden Krystalle Krystallwasser, die bei 130° schmelzenden dagegen Krystallalkohol enthielten. Die Wasserbestimmung des bei 200° schmelzenden Körpers ergab folgendes Resultat: 1 g verlor bei halbstündigem Trocknen bei 100° 0,0016,

„ 110° 0,0010,
„ 125° 0,0003,
„ 135° 0,0025,
„ 145° 0,0003,
„ 155° 0,0002.

Der Körper enthielt also kein Krystallwasser.

Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig:

				Molekulargewicht:
I.	Gefrierpunkt des Eisessigs = 16,465.			
II.	0,4807 Subst. = 16,290.	Erniedrigg.:	0,175.	521.
III.	0,6326 „ = 16,236.	„	0,229.	523.
IV.	0,8729 „ = 16,178.	„	0,287.	576.

I.	Gefrierpunkt des Eisessigs = 16,505.			
II.	0,2610 Subst. = 16,395.	Erniedrigg.:	0,110.	453.
III.	0,6022 „ = 16,283.	„	0,222.	517.
IV.	1,0944 „ = 16,170.	„	0,335.	624.

Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Alkohol:

				Molekulargewicht:
I.	Siedepunkt des Alkohols: 1,932.			
II.	0,4241 Substanz	= 1,999.	Erhöhung: 0,067.	627.
III.	0,5566 „	= 2,020.	„ 0,088.	627.
IV.	0,7913 „	= 2,052.	„ 0,110.	653.
V.	0,9840 „	= 2,080.	„ 0,148.	659.

Da diese Bestimmungen unter einander schon so bedeutende Abweichungen zeigten, so konnte aus denselben leider kein sicherer Rückschluss auf das Molekulargewicht des Körpers gezogen werden.

Verbrennungen dieses Körpers.

Substanz: 0,2041.

$CO_2 = 0{,}5445.$ $H_2O = 0{,}1125.$

Gefunden: 72,76 % C. = 6,124 % H.

Berechnet: 72,81 % C. = 6,07 % H.

Substanz 0,1016 ergab 2,8 ccm N (Korrektur 1,1326).

Gefunden: 3,12 % N; berechnet: 3,14 % N

für $N(C_7H_7)_3C_6H_5SO_3H$.

(Phenolsulfonsaures Tribenzylamin.)

Zur näheren Untersuchung wurde der bei 200° schmelzende Körper, wahrscheinlich phenolsulfonsaures Tribenzylamin, mit Natriumcarbonat zerlegt. Es entstand hierbei ein bei 91° schmelzender Körper, der schwefelfrei war, sich in Alkohol, Äther und Eisessig leicht löste, aber in Wasser unlöslich war. Aus Äther wurde er in Blättchen, aus Alkohol in Nadeln erhalten.

Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig:

				Molekulargewicht:
I.	Gefrierpunkt des Eisessigs: 16,485.			
II.	+0,2341 Subst.	= 16,307.	Erniedrigg.: 0,178.	298.
III.	+0,5151 „	= 16,120.	„ 0,365.	320.
IV.	+0,7909 „	= 15,944.	„ 0,541.	332.
V.	+1,1096 „	= 15,732.	„ 0,753.	334.
VI.	+1,2593 „	= 15,618.	„ 0,867.	330.

Da das mittlere Molekulargewicht 323 für das vermutete Tribenzylamin zu hoch war, so wurde versucht, den gefundenen Körper weiter aufzuspalten.

Derselbe wurde jedoch weder beim Kochen mit Salzsäure noch beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr, selbst bei 220°, zersetzt, sondern immer nur das bei 232° schmelzende Chlorhydrat gebildet. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Erhitzen im geschlossenen Rohr wurde nur das bei 180° schmelzende Jodadditionsprodukt erhalten. Mit schon früher dargestelltem Tribenzylamin schmolz es zusammen bei 90°, zeigte sich also mit diesem identisch.

Es mussten nun noch die in die Natriumcarbonatlösung übergegangenen Sulfonsäuren näher untersucht werden.

Die Sulfonsäuren waren weder aus alkalischer noch aus saurer Lösung mittels Äther zu entfernen; es wurde daher die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und mit siedendem absoluten Alkohol ausgezogen. Dieser liess das Natriumcarbonat ungelöst zurück, zeigte dagegen beim Erkalten Krystalle, welche aus sulfonsaurem Natron bestehen mussten. Diese wurden mit Salzsäure versetzt, welche die Sulfonsäuren frei machte, und dann wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Absoluter Alkohol, mit dem dieser Trockenrückstand gekocht war, hinterliess beim Erkalten Krystallnadeln, die nun aus den freien Sulfonsäuren bestehen mussten, da das gebildete Chlornatrium in absolutem Alkohol so gut wie unlöslich ist. Die freien Sulfonsäuren bildeten zerfliessliche Nädelchen. Zur Darstellung des Bariumsalzes derselben wurde mit überschüssigem Bariumcarbonat versetzt und zur Trockne eingedampft. Mit absolutem Alkohol wurde das Bariumsalz vom überschüssigen Bariumcarbonat getrennt und gab beim Verdunsten schöne, perlmutterglänzende, durchsichtige Täfelchen, welche für den phenolsulfonsauren Baryt

charakteristisch sind. Es waren durch die angestellten Versuche also Phenolsulfonsäure und Tribenzylamin nachgewiesen; es konnte also keinem Zweifel mehr unterliegen, dass der bei 200° schmelzende Körper als phenolsulfonsaures Tribenzylamin anzusehen ist.

Zu den nun folgenden Versuchen wurde ein Molekül Phenolsulfochlorid auf ein Molekül Stickstoffäther verwendet.

Bei den Vorversuchen zeigte es sich, dass die Reaktion bedeutend schneller und heftiger vor sich ging als bei Benutzung von einem halben Molekül Phenolsulfochlorid auf ein Molekül Stickstoffäther.

Es wurde wiederum der Farbenumschlag: grünlich, gelblichbraun, endlich bräunlich bemerkt, ebenso wurde die Entwickelung von schwefliger Säure und Salzsäure beobachtet und durch Kaliumpermanganat und Silbernitratlösung nachgewiesen.

Nachdem die Gasentwickelung aufgehört hatte und filtriert war, schieden sich fast sofort kleine Nadeln in grosser Menge ab. Dieselben wurden auf dem Filter gesammelt und mit Benzol abgewaschen, in welchem sie sehr schwer löslich waren. Dieses sowohl wie der gleichfalls zum Abwaschen benutzte Äther hinterliess beim Verdunsten fast reines Benzylbenzamid.

Der in Äther und Benzol unlösliche oder schwer lösliche Körper schmolz nach dem Trocknen bei 70° erst über 260°, verbrannte, auf Platinblech erhitzt, mit gelblich russender Flamme und hinterliess dabei nur einen geringen weisslichen Rückstand.

Der Körper war in Wasser, Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol schwer, in Äther unlöslich.

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Äther fielen die Krystalle tafelförmig aus.

Dieselben schmolzen, gut getrocknet, erst zwischen 269 — 271°, waren chlor- und schwefelhaltig und wurden noch einmal aus Wasser umkrystallisiert, wobei sie an

das Wasser Benzaldehyd und Chlorammonium abgaben, hierauf bei 270° schmolzen und chlorfrei waren.

Beim Erwärmen mit Natriumcarbonatlösung trat der Geruch nach Ammoniak auf. Beim Erwärmen mit Salzsäure wurde Chlorammonium erhalten.

Bei der näheren Untersuchung wurde der Körper zur Entfernung des Chlors zuerst mit Silbercarbonat geschüttelt, wobei sich Chlorsilber bildete, dann mit Bariumcarbonat versetzt und zur Trockne eingedampft, wobei das nun an Kohlensäure gebundene Ammoniak verjagt wurde. Hierauf wurde das entstandene sulfonsaure Bariumsalz in wenig Wasser gelöst, vom überschüssigen Bariumcarbonat abfiltriert und die Lösung eingeengt. Dieselbe gab beim Erkalten schöne, weisse, durchsichtige, perlmutterglänzende Täfelchen, und auch die Mutterlauge lieferte beim weiteren Eindunsten nur diese schönen Blättchen. Es war dieses Salz wahrscheinlich phenolsulfonsaurer Baryt.

Das Kupfersalz wurde, ebenso wie das Bariumsalz, nach Freunds Vorschrift[1]) angefertigt.

Es wurde das Bariumsalz durch überschüssiges reines Kupfersulfat zerlegt. Die vom ausgeschiedenen schwefelsauren Baryt abfiltrierte Lösung wurde zur Trockne eingedampft. Das Kupfersalz der Sulfonsäure wurde durch Auflösen in Alkohol von dem überschüssig zugesetzten, in Alkohol durchaus unlöslichen Kupfersulfat getrennt und zur Krystallisation eingedampft.

Beim Erkalten schied sich das Kupfersalz in schönen, lichtblauen, sehr dünnen tafelförmigen Krystallen aus. Es war also phenolsulfonsaures Kupfer.

Da nun die Phenolsulfonsäure und Ammoniak nachgewiesen waren, lag die Vermutung nahe, dass der nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol

---

[1]) Annal. d. Chem. 120, 76 u. f. Freund, über Phenylschweflige und -schwefelsäure.

chlorfrei erhaltene, bei 270° schmelzende Körper aus phenolsulfonsaurem Ammoniak bestand.

Die Verbrennung desselben ergab folgende Resultate, aus denen sich die Formel: $C_6H_5SO_3HNH_3$ berechnen lässt.

0,2310 Substanz gaben bei 741 mm B. und 17° C. = 16,8 ccm Stickstoff, was bei einer Korrektur von 1,131 = 0,0019 N.

0,3720 Substanz gaben 0,5608 CO_2 und 0,1730 H_2O.

Berechnet für $C_6H_5SO_3HNH_3$:	Gefunden:
C = 41,14 %,	41,10 %,
H = 5,14 %,	5,16 %,
N = 8,00 %.	8,22 %.

Die eingeengte, von dem phenolsulfonsaurem Ammoniak abfiltrierte Mutterlauge liess abermals Krystalle fallen, welche unregelmässig bis 190° schmolzen und sich mit phenolsulfonsaurem Tribenzylamin identisch zeigten.

Mit Wasser gekocht, gab die Mutterlauge an dasselbe eine ölige Flüssigkeit ab, welche auf dem Filter wieder krystallinisch erstarrte, während aus dem Wasser fast reines Benzylbenzamid auskrystallisierte. Auch das unter Wasser in öligen Tropfen schmelzende und auf dem Filter wieder krystallinisch erstarrende, war noch nicht ganz reines Benzylbenzamid. Nachdem die Lösung abermals eingeengt war und nur noch wenige Krystalle abschied, wurde das Benzol abdestilliert und ging mit etwas schwefliger Säure über. Dann wurde der schwere, ölige, tiefbraun gefärbte, stark nach Phenolsulfochlorid riechende Rückstand mit etwas Alkohol versetzt und dann mit Äther gemischt, solange die hervorgerufene Trübung noch eben verschwand.

Diese Flüssigkeit zeigte schon am folgenden Morgen eine Menge an den Wänden festsitzender Krystalle, welche aus fast reinem Benzylbenzamid bestanden.

Versuche mit möglichst wenig Phenolsulfochlorid.

Um zu sehen, eine wie geringe Menge Phenolsulfochlorid nötig ist, um ein Molekül Stickstoffäther zu zerlegen, wurden 0,5 Stickstoffäther in 2,5 Benzol gelöst und nach Zugabe von drei Tropfen Phenolsulfochlorid auf dem Wasserbade etwa fünf Minuten weiter erwärmt. Das Reaktionsprodukt löste sich nicht völlig in Äther; Alkohol liess nur geringe Spuren ungelöst zurück. Aus der alkoholischen Lösung wurde mittelst Äther ein erst über 260° schmelzender Körper erhalten, der sich mit phenolsulfosaurem Ammoniak identisch zeigte. Die ätherische Lösung liess beim Verdunsten nur Benzylbenzamid zurück.

Bei einem gleichen Versuche mit zwei Tropfen Phenolsulfochlorid liess der Äther noch unveränderter Benzylstickstoffäther in den charakteristischen Watteaggregaten zurück.

Da 21 Tropfen Phenolsulfochlorid 1 g wogen, so genügten schon 0,285 Phenolsulfochlorid, oder $^1/_3$ Molekül, zur Zerlegung von 1 g Stickstoffäther.

Versuche mit β-Benzylisobenzaldoxim und Phenolsulfochlorid in alkalischer Lösung.

Ein Gramm β-Benzylisobenzaldoxim, mit wässeriger Kalilauge angeschüttelt, wurde zunächst in der Kälte mit einigen Tropfen Phenolsulfochlorid versetzt, wobei sich die Mischung schnell erwärmte, so dass sie gut gekühlt werden musste.

Nach halbstündigem Schütteln und mehrmaligem Zusatze von Phenolsulfochlorid, wobei Ammoniak- und Benzaldehydgeruch bemerkbar waren, war der Stickstoffäther völlig verschwunden, und es schwamm nur ein gelblicher Rahm auf der Flüssigkeit, dieselbe öligmilchig trübend. Beim Schütteln mit Äther ging die ölige Schicht in diesen über und wurde beim Verdunsten des Äthers grösstenteils fest.

Mit Äther und Petroläther auf Thon gewaschen, schmolz der Körper bei 100 — 102°, mit Benzylbenzamid gemischt bei 104 — 105°, war also reines Benzylbenzamid. Die alkalisch-wässerige Lösung ergab beim Ansäuern keine Fällung.

Versuche mit Benzylbenzamid und Phenolsulfochlorid in Benzollösung.

Zur Entscheidung der Frage, ob das Benzylbenzamid Zwischen- oder Nebenprodukt bei der Behandlung von Stickstoffäther mit Phenolsulfochlorid ist, wurden dieselben Versuche mit Benzylbenzamid angestellt.

Ein Molekül Benzylbenzamid in dem fünffachen Gewichte Benzol gelöst, wurde in der Kälte mit einem halben Molekül Phenolsulfochlorid versetzt. Dasselbe zeigte sich auch nach längerem Stehen durch das Phenolsulfochlorid unverändert.

Ein Molekül Benzylbenzamid, in dem fünffachen Gewichte Benzol gelöst und auf dem Wasserbade fünf Minuten mit einem Molekül Phenolsulfochlorid erwärmt, liess gleichfalls das Benzylbenzamid unverändert.

Ein Molekül Benzylbenzamid mit einem Molekül Phenolsulfochlorid auf direkter Flamme einige Zeit zum Sieden erhitzt, gab ein braunes, zähes Öl.

Ein Teil desselben, mit Äther aufgenommen, liess ein braunes Harz zurück. Die abgedunstete ätherische Lösung liess wiederum ein braunes Öl zurück.

Es war also nicht gelungen, eine Einwirkung von Phenolsulfochlorid auf Benzylbenzamid nachzuweisen.

Demnach kann dasselbe nur als Nebenprodukt, nicht aber als Zwischenprodukt bei der Einwirkung von Phenolsulfochlorid auf Stickstoffäther gelten.

Bereitung von Anisstickstoffäther.[1])

Aus Benzylisobenzaldoxim wurde durch Übergiessen mit konzentrierter Salzsäure im Wasserdampfstrome Benz-

[1]) B. B. 1890. I, 1689.

aldehyd abgespalten und übergetrieben. Nach dem Erkalten wurde vom abgeschiedenen salzsauren Tribenzylamin abfiltriert und das salzsaure β-Benzylhydroxylamin zur Sirupkonsistenz eingedampft, worauf es beim Erkalten krystallinisch erstarrte.

Eine molekulare Menge dieses Salzes wurde in absolutem Alkohol gelöst und nach Zugabe von überschüssigem Natriumcarbonat und der molekularen Menge Anisaldehyd eine Stunde am Rückflusskühler erhitzt.

Dann wurde die alkoholische Lösung des Anisstickstoffäthers vom überschüssigen Natriumcarbonat und dem gebildeten Natriumchlorat abfiltriert und zur Krystallisation fortgesetzt.

Es schieden sich grosse, wohlausgebildete Doppelkrystalle ab, die, nach dem Waschen mit Alkohol getrocknet, bei 111° schmolzen.

Versuche mit Anisstickstoffäther und Phenolsulfochlorid in Benzollösung.

Bei den zunächst in den Verhältnissen von einem Molekül Anisstickstoffäther auf ein halbes Molekül Phenolsulfochlorid angestellten Versuchen wurde folgendermassen verfahren:

Der Anisstickstoffäther wurde in dem fünffachen Gewichte Benzol durch gelindes Erwärmen gelöst, dann wurde die Lösung nach Zugabe des Phenolsulfochlorids meist plötzlich so heiss, dass sie ins Sieden geriet. Hierauf wurde mit Steigrohr so lange auf dem Wasserbade gekocht, bis die zunächst beobachtete Entwickelung von schwefliger Säure und Salzsäure aufhörte. Die nun noch kräftig nach Phenolsulfochlorid riechende Lösung wurde zur Verdunstung des Benzols bei Seite gestellt und schied bald Krystalle ab, welche noch von einer öligen Flüssigkeit durchsetzt blieben. Die Krystalle sahen blumenkohlartig aus und schmolzen, mit Äther

und Petroläther gewaschen, bei 115 — 117°. Nach Auflösung in heissem, absolutem Alkohol und Fällen mit Äther schmolzen sie bei 131°, ebenso nach Umkrystallisieren aus heissem Wasser. Aus beiden Lösungsmitteln kam Anisbenzamid, das schon bekannte, normale Umlagerungsprodukt des Anisstickstoffäthers, in kleinen Nadeln heraus. Zur Trennung der Krystalle von dem Öl wurde mit Äther versetzt, wobei auch das Öl krystallinisch erstarrte. Mit Äther konnte durch Kochen am Rückflusskühler nur Anisbenzamid erhalten werden. Beim Kochen mit Wasser wurde gleichfalls fast reines Anisbenzamid erhalten, jedoch schmolz das zuletzt aus dem Wasser Auskrystallisierende ungleich und war schwefelhaltig; es musste also noch ein anderer Körper entstanden sein. Durch häufiges Umkrystallisieren gelang es, einen sich zuletzt aus Wasser ausscheidenden Körper zu isolieren, der getrocknet bei 267 — 270° schmolz, schwefelhaltig war und mit phenolsulfonsaurem Ammoniak zusammengeschmolzen sich mit diesem identisch zeigte.

Bei einem Versuche in den Verhältnissen von einem Molekül Anisstickstoffäther auf ein Molekül Phenolsulfochlorid zeigten sich ebenfalls die Erhitzung und die Entwickelung von schwefliger und Salzsäure.

Nachdem eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht war, wurde die Lösung filtriert, etwas abgedampft und zur Krystallisation gesetzt. Beim Erkalten schieden sich schöne, breite Krystalle ab. Durch mehrmaliges Kochen mit Äther wurde alles gebildete Anisbenzamid in Lösung gebracht, auch das überschüssige Phenolsulfochlorid entfernt; ersteres schied sich in fast weissen, ziemlich reinen Nädelchen beim Erkalten und Verdunsten des Äthers ab. Die in Äther nicht gelösten Krystalle wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit Äther bis zur Trübung versetzt. Es entstand sofort eine krystallinische Fällung, die sich beim Stehen vermehrte. Getrocknet und mit Äther gewaschen, schmolzen die

Krystalle bei 257 — 260° und waren noch nicht ganz reines phenolsulfonsaures Ammoniak, das bei erneutem Umkrystallisieren bei 268 — 270° schmolz.

Versuche mit möglichst wenig Phenolsulfochlorid und Anisstickstoffäther.

Um zu sehen, wie wenig Phenolsulfochlorid nötig ist, um ein Molekül Anisstickstoffäther zu zerlegen, wurde 1 g Anisstickstoffäther in 5 g Benzol gelöst, mit drei Tropfen Phenolsulfochlorid versetzt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abdunsten des Benzols wurde mit Äther gekocht, der wenig Anisbenzamid hinterliess. Das in Äther Unlösliche wurde in wenig Alkohol gelöst und mit Äther gefällt. Es schmolz noch ungleich, bis 260°: war noch nicht reines phenolsulfonsaures Ammoniak. Es genügten also 0,15 Phenolsulfochlorid zur Zerlegung von 1 g Anisstickstoffäther oder $^1/_5$ Molekül.

Versuche mit Anisstickstoffäther und Phenolsulfochlorid in alkalischer Lösung.

Ein Gramm Anisstickstoffäther wurde mit Kalilauge angeschüttelt und mit einigen Tropfen Phenolsulfochlorid versetzt; da die Mischung schnell heiss wurde, musste gut gekühlt werden. Nach etwa halbstündigem Schütteln und mehrfachem Zusatze von einigen Tropfen Phenolsulfochlorid sobald dessen Geruch völlig verschwunden war, wobei wieder Ammoniak- und Aldehydgeruch bemerkbar war, schwamm ein Teil des Salzes als Rahm auf der Flüssigkeit, während diese ölig getrübt war. Mit Äther wurde der Flüssigkeit beim Durchschütteln die ölige Schicht entzogen, und dieser liess beim Verdunsten am Rande einen bei 123 — 124° schmelzenden Körper zurück, der, mit Äther und Petroläther gewaschen, bei 125 — 127° schmolz und, mit Anisbenzamid gemischt, sich mit diesem identisch zeigte.

Auch das in der Mitte der Krystallisierschale zurückbleibende gelbliche Öl erstarrte allmählich krystallinisch.

Die Krystalle schmolzen, mit Petroläther und Äther gewaschen, bei 127 — 129° und zeigten sich gleichfalls mit Anisbenzamid identisch. Die alkalisch-wässerige Lösung ergab beim Ansäuern keine Fällung.

Da bei diesem Versuche sich der Anisstickstoffäther sehr leicht in Anisbenzamid umlagerte, wurde auch ein Versuch mit Jodlösung gemacht.

Der Anisstickstoffäther sowohl wie das Jod wurden in Alkohol gelöst und in der Kälte eine Viertelstunde geschüttelt. Nach dem Versetzen mit Natriumthiosulfatlösung und Schütteln mit Äther liess dieser nur unveränderten Anisstickstoffäther zurück.

Beim Kochen von konzentrierten alkoholischen Lösungen von Anisstickstoffäther und Jod, Entfärben mittels Natriumthiosulfatlösung und Aufnehmen mit Äther liess derselbe gleichfalls unveränderten Anisstickstoffäther zurück.

Es war also eine Umlagerung mit Jod nicht erreicht worden.

Versuche mit Phtalylchlorid.

1) Benzylstickstoffäther + Phtalylchlorid ohne Lösungsmittel.

Beim Übergiessen von 0,5 Benzylstickstoffäther mit zehn Tropfen Phtalylchlorid entstand eine heftige Reaktion. Nach Abstumpfung des überschüssigen Phtalylchlorids durch Kalilauge und Schütteln mit Äther liess dieser beim Verdunsten einen bei 97 — 98° schmelzenden Körper zurück. Mit Benzylbenzamid gemischt, schmolz er bei 100 — 102°, zeigte sich also mit diesem identisch.

2) Benzylstickstoffäther + Phtalylchlorid in Benzol zu gleichen Molekülen gelöst.

Nach dem Lösen von 0,5 Benzylstickstoffäther in 2,5 Benzol und Zugabe von 0,5 Phtalylchlorid wurde etwa fünf Minuten auf dem Wasserbade gekocht. Beim Erkalten der Lösung schieden sich zunächst am Rande der Schale Krystalle aus, die bei 98 — 100° schmolzen und mit Benzylbenzamid identisch waren. Auch die erst später in der Mitte der Schale entstandenen schönen Krystallnadeln bestanden nur aus bei 102 — 104° schmelzendem Benzylbenzamid.

3) Einwirkung von möglichst wenig Phtalylchlorid auf Benzylstickstoffäther in Benzollösung.

Es wurden 0,5 Benzylstickstoffäther in 2,5 Benzol gelöst, mit drei Tropfen Phtalylchlorid versetzt und auf dem Wasserbade fünf Minuten gekocht. Beim Erkalten zeigten sich bald am Rande der Krystallisierschale weissliche Krystalle, welche, auf Thon gestrichen und mit Äther gewaschen, bei 98 — 100° schmolzen. Mit Benzylbenzamid gemischt, schmolzen sie bei 101 — 103°, zeigten sich also mit diesem identisch. Auch die später in der Mitte der Krystallisierschale entstandenen Krystalle bestanden nur aus Benzylbenzamid.

Da 20 Tropfen Phtalylchlorid genau ein Gramm wogen, so genügte also $^3/_{10}$ Molekül Phtalylchlorid zur Umlagerung von einem Molekül Benzylstickstoffäther, oder: 1 g Benzylstickstoffäther gebraucht 0,3 g Phtalylchlorid zur Umlagerung.

4) Einwirkung von Phtalylchlorid auf Benzylstickstoffäther in schwach alkalischer Lösung.

Bei einem Versuch mit 0,5 Benzylstickstoffäther in alkalischer Lösung wurden zehn Tropfen Phtalyl-

chlorid zugegeben, ohne dass eine merkliche Erwärmung bemerkbar war. Es war fast der ganze Benzylstickstoffäther unverändert geblieben, der mit Äther der alkalisch-wässerigen Flüssigkeit leicht wieder entzogen wurde und beim Verdunsten des Äthers in den charakteristischen Watteaggregaten zurückblieb.

Bei einem erneuten Versuche wurden zu 0,5 Benzylstickstoffäther in mehreren Portionen unter fortwährendem Umschütteln 25 Tropfen Phtalylchlorid zugegeben. Erwärmung wurde bemerkt und fast aller Benzylstickstoffäther war in Benzylbenzamid verwandelt worden.

Endlich wurden auf 0,5 Benzylstickstoffäther in alkalischer Lösung 30 Tropfen Phtalylchlorid angewendet und durch diese der gesamte Benzylstickstoffäther in Benzylbenzamid umgewandelt.

5) Einwirkung von Phtalylchlorid auf Anisstickstoffäther ohne Lösungsmittel.

0,5 Anisstickstoffäther wurden mit fünf Tropfen Phtalylchlorid übergossen. Es entstand eine heftige Reaktion unter Geruch nach Anisaldehyd, nach deren Beendigung noch etwas auf dem Wasserbade erwärmt und dann das überschüssige Phtalylchlorid mit Kalilauge abgestumpft wurde. Durch Erwärmen mit Äther ging ein Körper in diesen über, der beim Verdunsten desselben in feinen Nädelchen zurückblieb und, auf Thon mit Äther und Petroläther gewaschen, bei 124 — 125° schmolz und sich mit Anisbenzamid identisch erwies.

6) 1 g Anisstickstoffäther in 5 g Benzol gelöst und mit 0,833 Phtalylchlorid versetzt

(also gleiche Moleküle in Benzol gelöst) gaben bald eine starke, weissliche Fällung. Der entstandene Körper war auch in kochendem Benzol sehr schwer löslich, ebenso in Äther. Er liess sich aus Alkohol umkrystallisieren und schmolz bei 160 — 162°. Er gab, mit Natrium-

carbonatlösung und dann mit Äther behandelt, unveränderten Anisstickstoffäther zurück, während die Natriumcarbonatlösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat Fällung gab.

Es bestand diese Fällung also aus dem Chlorhydrat des Anisstickstoffäthers. Beim Abdunsten der Benzollösung liess diese einen, nach dem Reinigen auf Thon bei 125 — 126° schmelzenden Körper zurück, der sich, mit Anisbenzamid geschmolzen, mit diesem identisch zeigte.

Bei einem zweiten Versuche wurde das Phtalylchlorid zur siedenden Benzollösung hinzugegeben; es entstand diesmal, nach längerem Kochen, nur eine geringe Fällung von dem Chlorhydrat des Anisstickstoffäthers. Nach dem Abdunsten der Benzollösung blieben reichliche weissliche Krystalle zurück, die, mit Äther und Petroläther auf Thon gewaschen, bei 125 — 127° schmolzen und Anisbenzamid waren.

7) Versuch mit möglichst wenig Phtalylchlorid und Anisstickstoffäther.

Es wurden 0,5 Anisstickstoffäther in 2,5 Benzol gelöst, der heissen Lösung zwei Tropfen Phtalylchlorid zugegeben und dann einige Minuten gekocht. Es trat schon beim Kochen eine geringe, später sich vermehrende weissliche Fällung auf. Nach dem Abdunsten des Benzols löste sich der in Benzol unlösliche Teil auch nicht in kochendem Äther auf. Er schmolz bei 163 — 164°. Er gab, mit Natriumcarbonat erwärmt und mit Äther geschüttelt, an diesen reinen Anisstickstoffäther ab, der beim Verdunsten des Äthers zurückblieb, während die Natriumcarbonatlösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure Chlorreaktion zeigte; es war also wieder das Chlorhydrat des Anisstickstoffäthers entstanden. Das in Benzol Gelöste schmolz ohne vorherige Reinigung unregelmässig bis 120°. Beim Kochen mit Äther löste es sich nicht

völlig in diesem auf. Das Gelöste krystallisierte in weissen Nädelchen wieder aus, die gereinigt bei 129—130° schmolzen.

Das in Äther Unlösliche wurde aus Alkohol umkrystallisiert und schmolz nach dem Abwaschen mit Äther und Petroläther bei 131°. Beide Körper zeigten sich beim Schmelzen mit Anisbenzamid als mit diesem identisch. Es genügten also $^2/_{10}$ Molekül Phtalylchlorid zur Umlagerung des Anisstickstoffäthers.

8) Einwirkung von Phtalylchlorid auf Anisstickstoffäther in schwach alkalischer Lösung.

Bei einem Versuche mit 0,5 Anisstickstoffäther in schwach alkalischer Lösung wurden 10 Tropfen Phtalylchlorid in zwei Portionen zugegeben, welche schon eine Erwärmung der Mischung hervorriefen. Beim Schütteln mit Äther ging nur ein bei 126 — 127° schmelzender Körper in diesen über, der sich mit Anisbenzamid identisch zeigte; es war also der gesamte Anisstickstoffäther schon durch die gleiche Gewichtsmenge Phtalylchlorid in alkalischer Lösung umgewandelt worden, während beim Benzylstickstoffäther die dreifache Menge Phtalylchlorid hierzu verbraucht wurde.

Versuche mit Picrylchlorid. $C_6H_2(NO_2)_3Cl$.

1. Mit Benzylstickstoffäther.

a) Ohne Lösungsmittel. Beim Zusammenschmelzen von 0,2 Benzylstickstoffäther mit 0,2 Picrylchlorid auf dem Wasserbade und halbstündigem Erwärmen konnte mittels Äther, nach dem Abstumpfen des Picrylchlorids mittels Natriumcarbonat nur unveränderter Benzylstickstoffäther gewonnen werden. Ein zweiter Versuch mit einem bedeutenden Überschuss an Picrylchlorid ergab kein besseres Resultat.

b) Beim Lösen gleicher Teile Benzylstickstoffäther und Picrylchlorid in Benzol, respektive in Alkohol, und

längerem Kochen der Lösungen blieben bei beiden Versuchen Benzylstickstoffäther und Picrylchlorid unverändert und konnten durch Auskrystallisieren aus Äther wieder getrennt werden.

2. Mit Anisstickstoffäther.

a) Ohne Lösungsmittel. Beim Schmelzen von gleichen Teilen von Picrylchlorid und Anisstickstoffäther auf dem Wasserbade konnte nach dem Abstumpfen des Picrylchlorids mit Natriumcarbonatlösung und Ausziehen mit Äther nur wenig Anisbenzamid gewonnen werden.

b) Beim Schmelzen von gleichen Teilen Anisstickstoffäther und Picrylchlorid auf freier Flamme wurde der Geruch von Ammoniak und Anisaldehyd bemerkt.

Nach dem Abstumpfen des überschüssigen Picrylchlorids mit Natriumcarbonat wurde mit Äther aus dem bräunlichen Harzgemisch nur Anisbenzamid vom Schmelzpunkt 124 — 125° erhalten.

Anisstickstoffäther allein, in gleicher Weise über freier Flamme erwärmt, zersetzte sich gleichfalls unter Ammoniak- und Aldehydgeruch. Der gesamte ölige Rückstand war in Äther löslich, kam aber als Öl beim Verdunsten des Äthers wieder heraus.

Beim Kochen von gleichen Teilen oder einem Überschusse an Picrylchlorid in Benzollösung wurde nach Abdunsten des Lösungsmittels, Abstumpfen des Picrylchlorids mit Natriumcarbonat nur unveränderter Anisstickstoffäther wiedererhalten; es hatte also in Lösung keine Einwirkung stattgefunden.

Einwirkung von Salicylsäurephenylester oder Salol.
$C_6H_4OHCOO — C_6H_5$.

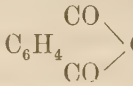
Bei einem mit gleichen Molekülen Salol und Benzylstickstoffäther angestellten Versuche wurde eine Mischung von beiden in einem Röhrchen mit eingesenktem Thermometer in einem Ölbade, dessen

Temperatur gleichfalls kontrolliert wurde, langsam erwärmt. Es wurde bei einer Temperatursteigerung bis auf 150° keine wesentliche Erwärmung der Salzmischung bemerkt. Dieselbe roch nach dem Erkalten noch kräftig nach Salol, war aber nur teilweise erstarrt. Nach dem Ausgiessen erstarrte das Reaktionsprodukt erst allmählich, worauf ein Teil in Äther warm gelöst wurde. Beim Versetzen mit Petroläther schied sich ein Teil des unveränderten Benzylstickstoffäthers sofort aus, während der Petroläther beim Eindunsten zunächst schöne, strahlenförmige Ringe von bei 81° schmelzendem Benzylstickstoffäther, später die charakteristischen, rhombischen Tafeln des Salols hinterliess. Der sofort zur Krystallisation zurückgestellte Äther hinterliess nur ein Gemisch von Salol und Benzylstickstoffäther, ebenso eine alkoholische Lösung des Reaktionsgemisches.

Ein Versuch mit zwei Molekülen Salol auf 1 Molekül Benzylstickstoffäther ergab kein besseres Resultat; es hatte also gar keine Einwirkung stattgefunden.

Auch die unter gleichen Verhältnissen angestellten Versuche mit Salol und Anisstickstoffäther lieferten beide Körper unverändert zurück.

Versuche mit Phtalsäureanhydrid.



Zwei Moleküle Phtalsäureanhydrid und ein Molekül Benzylstickstoffäther wurden mit eingesenktem Thermometer im Ölbade langsam auf 150° erwärmt, ohne dass die Salzmischung eine wesentliche Temperaturerhöhung zeigte.

Das Reaktionsgemisch wurde in Äther gelöst, bei dessen Verdunsten sich zunächst fast reiner Benzylstickstoffäther, später unverändertes Phtalsäureanhydrid ausschied.

Es hatte also keine Einwirkung stattgefunden. Bei einem, in der gleichen Weise mit Phtalsäureanhydrid und Anisstickstoffäther angestellten Versuche waren beide Teile unverändert geblieben.

Versuche mit Paranitrobenzoësäureanhydrid.

$$C_6H_4NO_2CO \diagdown O.$$
$$C_6H_4NO_2CO \diagup$$

Bereitet wurde das Paranitrobenzoësäureanhydrid nach Vorschrift von Gerhardt[1]) aus paranitrobenzoësaurem Natron mit Hilfe von Phosphoroxychlorid.

Es wurden 8 Teile paranitrobenzoësaures Natron und ein Teil Phosphoroxychlorid in einem Kölbchen zusammen gegeben und, nachdem die Einwirkung aufgehört hatte, im Ölbade längere Zeit auf 150° erwärmt, bis der Geruch nach Chlornitrobenzoyl gänzlich verschwunden war.

Das Reaktionsgemisch wurde mit kaltem Wasser zur Entfernung von Chlornatrium und metaphosphorsaurem Natrium ausgewaschen und getrocknet. Es soll nach Angabe von Gerhardt weniger leicht schmelzen als die gewöhnliche Nitrobenzoësäure. Da der Schmelzpunkt derselben 141° ist, während die von mir dargestellte Säure bei 180 — 182° schmolz, so erfüllte sie die gestellte Anforderung vollkommen. Auch durch Umkrystallisieren aus wasserfreiem Benzol wurde das Anhydrid der Paranitrobenzoësäure in schön glänzenden Nadeln gewonnen.

Bei einem im Ölbade mit eingesenktem Thermometer vorgenommenen Versuche wurden zwei Moleküle Paranitrobenzoësäureanhydrid und ein Molekül Benzylstickstoffäther langsam bis 150° erhitzt. Bei 60° stieg das Thermometer in der Salzmischung plötzlich auf 90°,

[1]) Ann. d. Chem. 87, 284.

ging dann aber wieder mit dem Thermometer im Ölbade gleichen Schritt bis 150°.

Das Reaktionsgemisch wurde mit wasserfreiem Äther ausgekocht, der beim Verdunsten ein erst langsam auskrystallisierendes Öl hinterliess. Die Krystalle zeigten sich, mit Äther und Petroläther gewaschen, als noch unveränderter Benzylstickstoffäther, während der aus absolutem Alkohol umkrystallisierte, in Äther unlösliche Rückstand nur aus bei 238° schmelzender Paranitrobenzoësäure bestand.

Bei einem unter gleichen Bedingungen mit Anisstickstoffäther angestellten Versuche stieg die Temperatur der Salzmischung bei 70° plötzlich auf 110° und ging von da an wieder regelmässig bis 150°.

Durch Auskochen mit Äther wurde dem Reaktionsgemische ein zähes, später fest werdendes Öl entzogen, aus dem durch Waschen mit Äther und Petroläther nur unveränderter Anisstickstoffäther gewonnen werden konnte. Der in Äther unlösliche Teil bestand wiederum aus Paranitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 238°.

Es hatte sich also bei diesen Versuchen nur das Paranitrobenzoësäureanhydrid in Paranitrobenzoësäure verwandelt.

Versuche mit Anissäureanhydrid.

Bereitung. Nach Vorschrift von F. Pisani[1]) wurde anissaures Natron mit Phosphoroxychlorid erwärmt. Nachdem die Einwirkung aufgehört hatte, wurde das gebildete Chlornatrium und metaphosphorsaure Natron durch Auswaschen mit kaltem Wasser entfernt. Die aus Äther umkrystallisierte Säure war aber noch wasserhaltig trotz des schärfsten Austrocknens des anissauren Natrons.

[1]) Annal. d. Chemie 102, 284.

Es musste also an dem Phosphoroxychlorid liegen, und zur Darstellung von Anissäureanhydrid wurde daher zunächst Anisoylchlorid hergestellt.

Bei einem Probeversuche wirkte Phosphorpentachlorid auf Anissäure sehr heftig ein, sodass sich die Mischung braun färbte, daher wurde bei späteren Versuchen die Anissäure mit wenig Äther fein zerrieben und dann die molekulare Menge Phosphorpentachlorid zugegeben, wodurch die Heftigkeit der Reaktion bedeutend verringert wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurden auf dem Wasserbade, im luftverdünnten Raume, Äther, Phosphoroxychlorid, Salzsäure abdestilliert und hierauf mit direkter Flamme weiter erhitzt. Die Temperatur stieg schnell von 100 — 250°; hier fing das Anisoylchlorid an überzugehen; dann stieg das Thermometer langsam bis 266°, bei welcher Temperatur alles überging.

Es wurden nun molekulare Mengen Anisoylchlorid und anissaures Natron gemischt und erwärmt. Zwischen 90 und 100° trat eine plötzliche Verflüssigung des Reaktionsgemisches ein und wurde nun durch Kochen mit Benzol oder Äther Anissäureanhydrid erhalten, das nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 99° schmolz.

Ein Molekül Benzylstickstoffäther mit zwei Molekülen Anissäureanhydrid gemischt wurden in ein Probierröhrchen gegeben, das in ein Ölbad gestellt wurde. Die Temperaturen des Ölbades sowie der Salzmischung wurden bei diesem und allen folgenden Versuchen genau kontrolliert. Bei 80° stieg das Thermometer in der Salzmischung plötzlich auf 160° und zeigte hierdurch deutlich die Reaktion an. Der resultierende Körper erstarrte beim Abkühlen; er löste sich leicht in Äther und Alkohol.

Das aus Äther zunächst Auskrystallisierende schmolz zwischen 65 und 70°, das spätere bis 100° aber noch sehr ungleich. Das aus Alkohol sofort Auskrystallisierende

schmolz bei 98 — 100° und zeigte sich mit Anissäureanhydrid identisch, später Auskrystallisierendes schmolz meist gegen 80° aber noch ungleich. Endlich gelang es, einen einheitlichen, glatt schmelzenden Körper zu erhalten, der bei 81 — 82° schmolz, dagegen, mit Anissäureanhydrid gemischt, schon bei 55°, mit Benzylstickstoffäther gemischt bei 60° schmolz, also mit beiden nicht identisch war. Es wurde die ätherische Lösung des Reaktionsgemisches mit soviel Petroläther versetzt, dass die jedesmal auftretende Trübung eben wieder verschwand. Dann wurde zum Krystallisieren bei Seite gestellt oder solange an den Wänden des Schälchens gerührt, bis die Krystallisation begann. Es resultierte ein bei 75 — 77°, gereinigt und gut getrocknet bei 82° glatt schmelzender Körper.

Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Benzol.

Benzol 19 g.		K = 26,7.
Substanz:	Erhöhung:	Molekulargewicht:
I. 0,2445,	0,108,	316,
II. 0,4741,	0,205,	324,
III. 0,6614,	0,293,	316,
IV. 0,9206.	0,410.	315.

Verbrennungen:

0,1894 Substanz gaben 0,5305 CO_2 + 0,0937 H_2O.
0,2012 Substanz gaben 7,4 ccm N. bei 738 B. und 17° (Korrektur = 1,1264) = 0,00834 N.

Berechnet für $C_{22}H_{19}O_3N$:	Gefunden:
C = 76,52 %,	76,38 %,
H = 5,50 %,	5,49 %,
N = 4,05 %.	4,19 %.

Bei der Behandlung mit Kaliumalkoholat konnte, nach Zusatz von Wasser, mittels Äther nur Benzylbenzamid gewonnen werden, während aus der eingedampften

wässerigen Lösung, durch Salzsäure, Anissäure vom Schmelzpunkt 180 — 182° abgeschieden wurde.

Es dürfte der oben beschriebene Körper daher als Anisoylbenzylbenzamid anzusehen sein:

$$(CH_3O)C_6H_4CO - N\begin{matrix} C_7H_7 \\ COC_6H_5. \end{matrix}$$

Ebenso wurden zwei Moleküle Anissäureanhydrid und ein Molekül Anisstickstoffäther gemischt und im Ölbade mit eingesenktem Thermometer erwärmt.

Während die Temperatur der Salzmischung und des Ölbades bis 90° etwa gleiche waren, stieg das innere Thermometer plötzlich von 90 — 190°, wodurch eine Reaktion deutlich genug gekennzeichnet war. Das Reaktionsgemisch erstarrte beim Abkühlen sofort krystallinisch. Es war nicht völlig aber schwer löslich in Äther, gleichfalls schwer oder nur teilweise löslich in Petroläther, leicht löslich in Alkohol, bis auf geringe Spuren gut löslich in Benzol. Das in Äther nicht Lösliche wurde mit Äther noch mehrere Male ausgekocht, schmolz getrocknet bei 127 — 128° und war Anisbenzamid. Die Benzollösung liess, auf ein grosses Uhrglas filtriert, sofort glänzende Nädelchen fallen, die ohne weitere Reinigung bei 121 — 123°, mit Äther gewaschen bei 124 — 125° schmolzen und sich gleichfalls mit Anisbenzamid identisch zeigten.

Das später Auskrystallisierende, ungleich bis 110° Schmelzende wurde mit Kaliumalkoholat behandelt und dann mit Wasser versetzt und mit Äther geschüttelt. Dieser hinterliess beim Verdunsten nur ziemlich reines, bei 127 — 128° schmelzendes Anisbenzamid; es war also nur dieses entstanden.

Versuche mit Zimmtsäureanhydrid.

$$\begin{matrix} C_6H_5CHCHCO \\ \\ C_6H_5CHCHCO \end{matrix} \Big\rangle O.$$

Darstellung. Nach Angabe von Gerhardt[1]) bringt man die Quantität Phosphoroxychlorid, welche man anwenden will, in einen Kolben und setzt nach und nach etwas mehr als das fünffache Gewicht fein gepulverten, gut getrockneten zimmtsauren Natrons hinzu, indem man den Kolben beständig umschwenkt, damit die sofort eintretende Reaktion gleichmässig durch die ganze Masse vor sich gehe. Dann bringt man den Kolben in ein Luft- oder Ölbad, welches auf 150° erhitzt ist. Wenn der Geruch verschwunden, ist die Reaktion beendigt. Das Produkt wird mit kaltem Wasser und kohlensaurem Natron behandelt und dann das gebildete Anhydrid aus siedendem Alkohol umkrystallisiert.

Dasselbe schmolz jedoch zwischen 127 — 129°, war also noch mit Zimmtsäure verunreinigt. Erst durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurde es mit richtigem Schmelzpunkte 127° erhalten.

Ausserdem stellte ich mir das Zimmtsäureanhydrid auch mit Hilfe von Cinnamylchlorid her. Letzteres wurde wieder aus Zimmtsäure mit Phosphorpentachlorid gewonnen.

Das gut getrocknete zimmtsaure Natron wurde mit der molekularen Menge Cinnamylchlorid erwärmt. Schon bei 60° trat Reaktion ein und wurde diesmal mit kochendem absoluten Alkohol sofort reines Anhydrid erhalten, welches bei 127° glatt schmolz; auch wurden bei dieser Reaktion bessere quantitative Resultate erhalten.

Bei einem Versuche mit zwei Molekülen Zimmtsäureanhydrid und einem Molekül Benzylstickstoffäther stieg die Temperatur gleichmässig bis 90°, dann überstieg die

[1]) Annal. d. Chemie 87. 74 resp. 76. Gerhardt, Untersuchungen der wasserfreien Säuren.

Temperatur des Salzgemisches diejenige des Öles längere Zeit um zehn Grad und blieb auch auf dieser Temperatur stehen, während das Ölbad sich langsam abkühlte. Hierauf wurde weiter erwärmt, und das innere Termometer stieg noch einmal plötzlich bei 120° bis auf 145°, während sich das äussere langsam abkühlte; dann gingen beide gleichmässig bis 150°.

Das Reaktionsgemisch erstarrte krystallinisch. Ein Teil löste sich in Äther ziemlich leicht. Ein anderer Teil liess bei gelindem Erwärmen mit Alkohol nur geringe Spuren zurück, die aus noch unverändertem Zimmtsäureanhydrid bestanden. Das aus beiden Lösungen zuerst sich abscheidende Krystallpulver bestand zumeist aus bei 130—133° schmelzender Zimmtsäure, gemischt mit Zimmtsäureanhydrid, auch Spuren eines anderen Körpers. Das sich später abscheidende schmolz niedriger, bei 100—104° anfänglich, jedoch mit Benzylbenzamid gemischt schon bei 90°; war also mit diesem nicht identisch. Getrocknet und gut gewaschen schmolz es bei 123—125°, jedoch mit Zimmtsäure gemischt schon bei 100°, mit Zimmtsäureanhydrid gemischt schon bei 105°, war also auch mit diesen beiden nicht identisch. Endlich wurde der Körper in grösserer Reinheit erhalten, indem die ätherische Lösung mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt wurde, worauf beim Reiben mit einem Glasstabe sich sogleich Krystalle abschieden, die getrocknet und noch einmal in Äther gelöst und mit Petroläther gefällt, gut getrocknet, bei 124—125° schmolzen.

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol.

Benzol 15 g. K. 50.

Substanz:	Erniedrigung:	Molekulargewicht:
I. 0,084,	0,09,	311,
II. 0,2709,	0,28,	323,
III. 0,3722.	0,38.	326.

Bei weiterer Zugabe löste sich die Substanz nicht mehr vollständig auf. Das aus dem Benzol Auskrystallisierende wurde, gut getrocknet, abermals zu einer Molekulargewichtsbestimmung in gefrierendem Benzol benutzt. Benzol 15 g.

Substanz:	Erniedrigung:	Molekulargewicht:
I. 0,0938,	0,092,	340,
II. 0,1759,	0,170,	345,
III. 0,3049,	0,288,	353,
IV. 0,3843.	0,366.	350.

Beim letzten Versuche löste sich die Substanz nur schwierig auf.

Verbrennungen:

0,2421 Substanz gaben 0,7181 CO_2 und 0,1230 H_2O.
0,2331 „ „ 0,01026 N (9,2 ccm bei 738 mm Bar. und 19° C.).

Berechnet für $C_{23}H_{19}O_2N$:	Gefunden:
C = 80,93 %,	80,89 %,
H = 5,57 %,	5,64 %,
N = 4,10 %.	4,40 %.

Bei der Behandlung der gefundenen Substanz mit Kaliumalkoholat, Versetzen mit Wasser und Aufnehmen mit Äther liess dieser nur Benzylbenzamid zurück, das bei 100° schmolz und mit früher dargestelltem erst über 100° zu schmelzen begann. Die eingeengte wässerige Flüssigkeit liess beim Versetzen mit Salzsäure nur Zimmtsäure ausfallen. Es dürfte dieser Körper als Cinnamyl-Benzylbenzamid anzusehen sein:

$$C_6H_5CHCHCO - N \begin{cases} C_7H_7 \\ COC_6H_5. \end{cases}$$

Bei einem Versuche mit zwei Molekülen Zimmtsäure und einem Molekül Anisstickstoffäther stieg die Temperatur der Salzmischung bei 90° plötzlich auf 130° und blieb hier längere Zeit stehen und zeigte deutlich, dass

eine Reaktion eingetreten war. Ein hierbei auftretender stechender Geruch rührte jedenfalls von entweichender Zimmtsäure her. Es wurde nun weiter bis 150° erwärmt, ohne eine Temperaturschwankung zwischen beiden Thermometern zu bemerken. Beim Abkühlen blieb ein bräunliches Gemisch zurück. Es wurde nun mit Äther ausgekocht, wobei sich ein weissliches Krystallpulver abschied, das, noch einige Male mit Äther ausgekocht, auf Thon getrocknet und mit Petroläther gewaschen, bei 129—130° schmolz. Mit Anisbenzamid schmolz es bei 130°, war also mit diesem identisch.

Das aus Äther Auskrystallisierende schmolz schon bei 90°, ein in Alkohol gelöster Teil etwas höher. Beim Versetzen dieser noch warmen Lösung mit Wasser schied sich noch weiter Anisbenzamid ab, während aus dem Wasser beim Erkalten sich meist Zimmtsäure abschied.

Bei der Behandlung des zurückbleibenden bräunlichen Öles mit Kaliumalkoholat, Versetzen mit Wasser und Ausschütteln mit Äther liess dieser noch wenig Anisbenzamid zurück, während die eingeengte wässerige Lösung, mit Salzsäure versetzt, Zimmtsäure fallen liess.

Versuche mit Benzoyl-Zimmtsäureanhydrid.

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CHCHCO \end{matrix}\!\!>\!O.$$

Darstellung.

Es wurde wieder nach Vorschrift von Gerhardt[1]) gearbeitet. In einem Kolben wurden 10 Teile zimmtsaures Natron mit 7 Teilen Benzoylchlorid übergossen. Im Augenblick der Berührung beider Substanzen trat eine beträchtliche Wärmeentwickelung ein, wobei die Masse flüssig wurde. Alsdann wurde auf dem Wasser-

[1]) Annal. d. Chem. 87, 79 u. 80. Gerhardt, Über wasserfreie organische Säuren.

bade so lange erhitzt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Das erkaltete Produkt bestand aus einer kaum gefärbten und fast geruchlosen sirupartigen Flüssigkeit. Dieselbe wurde zur Lösung des gebildeten Chlornatriums mit Wasser gewaschen. Hierauf wurde das Waschwasser von dem sich abscheidenden schwereren Öle getrennt, dieses mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und weiter mit Wasser gewaschen, endlich in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium möglichst von Wasser befreit. Das beim Verdunsten des Äthers zurückbleibende kaum gefärbte fette Öl wurde nun über Chlorcalcium bei gelinder Wärme aufbewahrt. Es zeigte bei 23° ein spez. Gewicht von 1,184. Beim Aufbewahren schied es Krystalle von wasserfreier Benzoësäure aus.

Verbrennungen:

I. 0,2016 Substanz gaben 0,5623 CO_2 und 0,0888 H_2O.
II. 0,3476 „ „ 0,9711 CO_2 und 0,1501 H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 76,19 %,	76,06 %,	76,19 %,
H = 4,76 %.	4,89 %.	4,79 %.

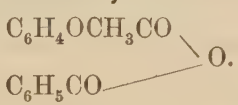
Zwei Moleküle Benzoyl-Zimmtsäureanhydrid wurden mit einem Molekül Benzylstickstoffäther mit eingesenktem Thermometer im Ölbade erwärmt. Bei 80° trat Reaktion ein, die das innere Thermometer längere Zeit auf 110° hielt. Bei 125° begann das Salzgemisch stechende, zum Husten reizende Dämpfe auszustossen, die aus Benzoësäure bestanden.

Nach dem Abkühlen erstarrte das Gemisch fast vollständig. Es wurde in Äther gelöst und mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt. Es fielen Kryställchen aus, die, auf Thon getrocknet und mit Äther und Petroläther gewaschen, bei 120 bis 121° schmolzen.

Mit dem schon vorher dargestellten Cinnamyl-Benzylbenzamid zeigte es sich beim Zusammenschmelzen identisch.

Zwei Moleküle Benzoyl-Zimmtsäureanhydrid, mit einem Molekül Anisstickstoffäther gemischt und erwärmt, zeigten schon bei 60° Reaktion. Während die Mischung plötzlich sich verflüssigte, stieg das Thermometer auf 105°. Bei weiterem Erwärmen wurden wiederum die Benzoësäuredämpfe wahrgenommen. Nach dem Abkühlen wurde fast alles fest. Beim Kochen mit Äther kamen schöne weisse Krystalle zum Vorschein, die, mehrfach mit Äther ausgekocht, auf Thon getrocknet, glatt bei 131° schmolzen. Mit Zimmtsäure gemischt schmolzen sie bis 105°. Mit Anisbenzamid gemischt zeigten sie sich beim Schmelzen mit diesem identisch. Aus dem Äther kam gleichfalls noch Anisbenzamid hervor, welches aber mit Zimmtsäure verunreinigt war. Ebenso wurde aus dem zurückbleibenden Öle mit Kaliumalkoholat noch Anisbenzamid gewonnen.

Versuche mit Benzoyl-Anissäureanhydrid.



Darstellung. Da in der Litteratur eine Bereitungsweise nicht angegeben, so wurde dieses gemischte Säureanhydrid ebenso bereitet wie das Benzoyl-Zimmtsäureanhydrid.

Molekulare Mengen anissaures Natron und Benzoylchlorid wurden beim Zusammengeben warm und flüssig und dann so lange erwärmt, bis der Benzoylgeruch verschwunden war. Nach dem Abkühlen wurde mit Äther aufgenommen und hierdurch gleich die Hauptmenge des Chlornatriums zurückgelassen. Die ätherische Lösung wurde dann mit Wasser mehrere Mal ausgewaschen, dann von diesem getrennt und mit Chlorcalcium ge-

trocknet. Beim Verdunsten des Äthers blieb ein weissliches, etwas angenehm riechendes, schweres, fettes Öl zurück.

Verbrennungen:

I. 0,2100 Substanz gaben 0,5417 CO_2 und 0,0908 H_2O.
II. 0,3221 „ „ 0,8303 CO_2 „ 0,1362 H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C = 70,31 %,	70,34 %,	70,30 %,
H = 4,68 %.	4,80 %.	4,70 %.

Zwei Moleküle Benzoylanissäureanhydrid, mit einem Molekül Benzylstickstoffäther gemischt und erwärmt, zeigten bei 70° deutlich Reaktion an. Das innere Thermometer stieg plötzlich auf 115° und blieb dort längere Zeit stehen; nachdem diese Reaktion vorüber, wurde weiter erhitzt, jedoch kein weiterer Unterschied zwischen beiden Thermometern, wohl aber wieder die stechenden Benzoësäuredämpfe bemerkt.

Nach dem Abkühlen wurde in Äther gelöst und mit Petroläther bis zur Trübung versetzt. Es fiel ein krystallinisches Pulver aus, welches, gut getrocknet und mit Äther und Petroläther gewaschen, noch etwas ungleich bis 80° schmolz. Mit Anisoylbenzylbenzamid gemischt schmolz es glatt bei 79°, zeigte sich also mit diesem identisch.

Der ölige Rest wurde wieder mit Kaliumalkoholat behandelt, und die ätherische Ausschüttelung gab nur Benzylbenzamid, die wässerige Flüssigkeit mit Salzsäure fast reine Anissäure.

Zwei Moleküle Benzoylanissäureanhydrid, mit einem Molekül Anisstickstoffäther erwärmt, zeigten bei 60° Reaktion. Das innere Thermometer zeigte längere Zeit 90°, später jedoch keinen weiteren Unterschied. Beim Erkalten blieb eine krystallinisch-ölige Masse zurück. Beim Kochen mit Äther fielen reichlich weisse Krystalle zu Boden, die sich bei mehrmaligem Kochen

nicht in Äther lösten, getrocknet bei 129—130° schmolzen und sich mit Anisbenzamid identisch zeigten. Der Äther liess noch etwas mit Anissäure verunreinigtes Anisbenzamid zurück. Das in der Mitte der Krystallisierschale sich sammelnde gelbliche Öl wurde mit Kaliumalkoholat behandelt, und der Äther gab nach dem Schütteln beim Verdunsten auch etwas Anisbenzamid und die wässerige Flüssigkeit, mit Salzsäure versetzt, ziemlich reine Anissäure. Es war also auch bei diesem Prozesse nur Anisbenzamid entstanden.

Zusammenfassung.

Ein Molekül Benzylstickstoffäther, in der Kälte in Benzol mit einem halben Molekül Phenolsulfochlorid behandelt, lieferte Benzylbenzamid, phenolsulfonsaures Tribenzylamin und wenig phenolsulfonsaures Ammoniak; ebenso in der Wärme.

Ein Molekül Benzylstickstoffäther, in Benzol gelöst, gab in der Kälte und in der Wärme, mit einem Molekül Phenolsulfochlorid behandelt, Benzylbenzamid, wenig phenolsulfonsaures Tribenzylamin, mehr phenolsulfonsaures Ammoniak.

Ein Molekül Benzylstickstoffäther mit möglichst wenig Phenolsulfochlorid gab Benzylbenzamid und phenolsulfonsaures Ammoniak.

Ein Molekül Anisstickstoffäther, in Benzol gelöst, gab, mit wenig, einem halben oder einem ganzen Molekül, Phenolsulfochlorid behandelt, Benzylanisamid und phenolsulfonsaures Ammoniak.

In alkalischer Lösung lieferte Benzylstickstoffäther Benzylbenzamid. Jodlösung brachte keine Umlagerung des Anisstickstoffäthers hervor.

Benzylstickstoffäther gab ohne Lösungsmittel, auch in Benzol gelöst und mit möglichst wenig Phtalylchlorid, auch in alkalischer Lösung: Benzylbenzamid.

Anisstickstoffäther gab ohne Lösungsmittel mit Phtalylchlorid Benzylanisamid, in Lösung ausserdem noch das Chlorhydrat des Anisstickstoffäthers.

Salol, Phtalsäureanhydrid, Paranitrobenzoësäureanhydrid waren auf Benzylstickstoffäther und Anisstickstoffäther ohne Einwirkung.

Picrylchlorid verwandelte nur den Anisstickstoffäther ohne Lösungsmittel in Anisbenzamid; in Lösung sowie gegen Benzylstickstoffäther war es ohne Wirkung.

Anissäureanhydrid verwandelte den Benzylstickstoffäther in Anisoylbenzylbenzamid; ebenso Benzoylanissäureanhydrid.

Zimmtsäureanhydrid und Benzoylzimmtsäureanhydrid verwandelten den Benzylstickstoffäther in Cinnamyl-Benzylbenzamid.

Anissäureanhydrid, Benzoylanissäureanhydrid, Zimmtsäureanhydrid, Benzoylzimmtsäureanhydrid verwandelten gleichmässig den Anisstickstoffäther in Anisbenzamid.

nicht in Äther lösten, getrocknet bei 129—130° schmolzen und sich mit Anisbenzamid identisch zeigten. Der Äther liess noch etwas mit Anissäure verunreinigtes Anisbenzamid zurück. Das in der Mitte der Krystallisierschale sich sammelnde gelbliche Öl wurde mit Kaliumalkoholat behandelt, und der Äther gab nach dem Schütteln beim Verdunsten auch etwas Anisbenzamid und die wässerige Flüssigkeit, mit Salzsäure versetzt, ziemlich reine Anissäure. Es war also auch bei diesem Prozesse nur Anisbenzamid entstanden.

Zusammenfassung.

Ein Molekül Benzylstickstoffäther, in der Kälte in Benzol mit einem halben Molekül Phenolsulfochlorid behandelt, lieferte Benzylbenzamid, phenolsulfonsaures Tribenzylamin und wenig phenolsulfonsaures Ammoniak; ebenso in der Wärme.

Ein Molekül Benzylstickstoffäther, in Benzol gelöst, gab in der Kälte und in der Wärme, mit einem Molekül Phenolsulfochlorid behandelt, Benzylbenzamid, wenig phenolsulfonsaures Tribenzylamin, mehr phenolsulfonsaures Ammoniak.

Ein Molekül Benzylstickstoffäther mit möglichst wenig Phenolsulfochlorid gab Benzylbenzamid und phenolsulfonsaures Ammoniak.

Ein Molekül Anisstickstoffäther, in Benzol gelöst, gab, mit wenig, einem halben oder einem ganzen Molekül, Phenolsulfochlorid behandelt, Benzylanisamid und phenolsulfonsaures Ammoniak.

In alkalischer Lösung lieferte Benzylstickstoffäther Benzylbenzamid. Jodlösung brachte keine Umlagerung des Anisstickstoffäthers hervor.

Benzylstickstoffäther gab ohne Lösungsmittel, auch in Benzol gelöst und mit möglichst wenig Phtalylchlorid, auch in alkalischer Lösung: Benzylbenzamid.

Anisstickstoffäther gab ohne Lösungsmittel mit Phtalylchlorid Benzylanisamid, in Lösung ausserdem noch das Chlorhydrat des Anisstickstoffäthers.

Salol, Phtalsäureanhydrid, Paranitrobenzoësäureanhydrid waren auf Benzylstickstoffäther und Anisstickstoffäther ohne Einwirkung.

Picrylchlorid verwandelte nur den Anisstickstoffäther ohne Lösungsmittel in Anisbenzamid; in Lösung sowie gegen Benzylstickstoffäther war es ohne Wirkung.

Anissäureanhydrid verwandelte den Benzylstickstoffäther in Anisoylbenzylbenzamid; ebenso Benzoylanissäureanhydrid.

Zimmtsäureanhydrid und Benzoylzimmtsäureanhydrid verwandelten den Benzylstickstoffäther in Cinnamyl-Benzylbenzamid.

Anissäureanhydrid, Benzoylanissäureanhydrid, Zimmtsäureanhydrid, Benzoylzimmtsäureanhydrid verwandelten gleichmässig den Anisstickstoffäther in Anisbenzamid.